

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en el presente documento y según el contenido de la memoria adjunta.

19 ES	11	NUMERO	48 1721	10 A1
			FECHA DE PRESENTACION	
			20 JUN. 1979	

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 28 27 156.9	21 de junio de 1.978	República Federal Alemana.
<i>COPG 18/83, COPG 85/00, COPG 65/32, COPG 63/26</i>		
67 FECHA DE PUBLICIDAD	68 CLASIFICACION INTERNACIONAL	69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES O SOLUCIONES ACUOSAS DE MATERIALES SINTETICOS OLIGOMEROS O POLIMEROS.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Wolfgang Wenzel, Walter Meckel.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a nuevas dispersiones o soluciones acuosas de materiales sintéticos que mediante un simple tratamiento térmico se pueden transformar en materiales sintéticos resistentes al agua, a un procedimiento para su obtención así como a su empleo para la obtención de recubrimientos, revestimientos y adhesiones resistentes al agua.

La obtención de dispersiones o soluciones acuosas de material sintético estables pertenece al conocido estado de la técnica.

Así se describen, por ejemplo, en las patentes alemanas 1.178.586 y 1.184.946, en las publicaciones alemanas DOS 1.495.745, 1.770.068, 2.314.512, 2.446.440, 2.543.091, 2.642.073, en las patentes US 3.480.592, 3.388.087, 3.479.310, 3.756.992 y 3.905.929 ó en "Angewandte Chemie" 82, 53 y siguientes (1970) la obtención de dispersiones o bien soluciones de poliuretano conteniendo en caso dado úrea.

La obtención de policondensados acuosos ó diluibles en agua, en caso dado en disolventes orgánicos y conteniendo en caso dado grupos uretano, especialmente las resinas de poliéster, pertenece asimismo al conocido estado de la técnica (véase, por ejemplo, publicaciones alemanas DOS 2.225.646, DAS 2.239.094, DOS 2.446.439, patente US 3.876.582, patente US 4.029.617, véase también Houben Weyl, "Methoden der organischen Chemie" XIV/2 (1963), páginas 30 y siguientes).

También pertenece al actual estado de la técnica la obtención de polímeros conteniendo grupos iónicos incorporados, especialmente poliacrilatos, (véase, por ejemplo, Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" XIV/1 (1961) páginas 1033 y siguientes ó XIV/2 (1963) página 754).

Todos los procedimientos para la obtención de tales dispersiones o soluciones se basan en el principio de incorporar centros hidrófilos en la cadena macromolecular de un polímero. Estos centros hidrófilos, ó así llamados emulsionantes internos, son en las dispersiones conocidas grupos iónicos o funciones éter. Estos centros se introducen en la mayoría de los casos bien en forma de dioles especiales o aminas modificadas durante la sintetización del polímero.

En los sistemas acuosos catiónicos se incorpora por regla general un átomo de nitrógeno básico en la cadena polímera, que, por cuaternización ó por neutralización con un ácido orgánico ó inorgánico se transforma en su forma de sal.

Las dispersiones catiónicas conocidas tienen sin embargo frecuentemente desventajas gravosas. Por una parte, los grupos iónicos que quedan en el polímero pueden perjudicar considerablemente su resistencia al mojado. Por otra parte destruyen los ácidos inorgánicos u orgánicos que se libera, ó sus productos de descomposición conocidos, en muchos casos por corrosión las instalaciones de recubrimiento o de adhesión empleadas al utilizar las dispersiones. Son de mencionar aquí especialmente el ácido clorhídrico y el ácido acético.

Una interesante forma para evitar este problema se propone en la publicación alemana DOS 2.460.470 donde el átomo de nitrógeno básico, empleando dióxido de carbono en fase acuosa, se transforma en la forma de sal y así sirve como amulsionante para el polímero.

Este procedimiento tiene sin embargo dos desventajas gravantes:

1. Se han de emplear polvos o bien disolventes orgánicos para disolver homogéneamente al polímero.
2. Las dispersiones que se forman son solo limitadamente estables al almacenamiento debido a la débil acidez del ácido empleado. Después de pocos días sedimentan las dispersiones preparadas según este procedimiento.

El cometido de la invención era tener a disposición dispersiones o soluciones estables al almacenamiento de polímeros catiónicos que conduzcan a recubrimientos, revestimientos y adhesiones libres de iones, hidrófobas, es decir resistentes al agua.

Mediante la presente invención se ponen por primera vez a disposición dispersiones o soluciones acuosas estables al almacenamiento de materiales sintéticos iónicos que al calentar, es decir durante y/o después de la aplicación de la dispersión o solución pierden su carácter de iones sin que se disocien simultáneamente ácidos de efecto corrosivo u otros productos de disociación. El nuevo principio según la presente invención consiste en transformar los materiales sintéticos oligómeros o polímeros con átomos de nitrógeno terciarios con tales ácidos en la forma de sal hidrosoluble o dispersable que al calentar pierdan su función de ácido sin disociar productos de disociación de efecto corrosivo, ó bien en emplear para la sintetización de los materiales sintéticos componentes de sintetización de bajo peso molecular que lleven grupos amonium obtenidos por reacción de las funciones amina terciaria con tales ácidos.

El objeto de la presente invención son por lo tanto dispersiones o soluciones acuosas de oligómeros ó polímeros, -condensados ó -productos de adición conteniendo

2 hasta 200 miliequivalentes por 100 g de sólidos de grupos amonium incorporados, obtenidos por neutralización de átomos de nitrógeno terciarios incorporados con ácido orgánicos, caracterizado porque los ácidos orgánicos en que se basan los grupos amonium representan un ácido que en el margen de temperaturas de 20 hasta 200°C bajo ausencia de agua y sin disociación de productos de disociación corrosivos pierde su carácter ácido.

El objeto de la presente invención es también un procedimiento para la obtención de tales dispersiones o soluciones acuosas mediante la sintetización en sí conocida de materiales sintéticos oligómeros ó polímeros por polimerización, policondensación ó poliadición de componentes de sintetización de bajo peso molecular empleando simultáneamente componentes de sintetización que lleven nitrógeno de amina terciario y/o grupos amonio obtenidos por neutralización de grupos amino terciarios incorporados con ácidos orgánicos, neutralización como mínimo parcial de los grupos amino terciarios en caso dado presentes con un ácido orgánico seleccionándose la clase y cantidad de los grupos amino terciarios y/o de los componentes de sintetización que llevan los grupos amonium, así como su grado de neutralización de manera que en los correspondientes oligómeros ó bien polímeros estén presentes 2 hasta 200 miliequivalentes de grupos amonium por 100 g de sólidos y transformación en sí conocida de los oligómeros ó polímeros en una dispersión o solución acuosa durante o a continuación de la reacción de disociación que conduce a los oligómeros o polímeros, caracterizado porque para la neutralización de los grupos amino terciarios y/o para la obtención de los componentes de sintetización

que llevan grupos amonium se emplean ácidos orgánicos que en el margen de temperaturas de 20 hasta 200°C bajo ausencia de agua pierdan su carácter ácido sin disociación de producto de disociación de efecto corrosivo.

Objeto de la presente invención es finalmente también el empleo de tales soluciones o dispersiones acuosas para la obtención de recubrimientos, revestimientos o aglutinaciones resistentes al agua o bien de sustratos arbitrarios, caracterizado porque las dispersiones o soluciones después de efectuada la conformación durante y/o después de la eliminación del agua por evaporación se someten a un almacenamiento o tratamiento térmico en el margen de temperaturas de 20 hasta 200°C.

El nuevo principio esencial según la presente invención del empleo de ácidos que pierden bajo el calor su función ácida en la transformación de los grupos amino terciarios en grupos amonium hidrófilos se puede aplicar para todos los materiales sintéticos. Esto significa que según el procedimiento de la presente invención se puede modificar tanto los productos de poliadición, tales como por ejemplo los poliuretanos, poliúreas ú óxidos polialquilénicos; los productos de policondensación, tales como por ejemplo los poliésteres, poliamidas ó policarbonatos, ó los productos de polimerización, tales como por ejemplo los poliacrilatos. Esencial es solamente que los polímeros mencionados tengan una cantidad suficiente de átomos de nitrógeno básicos, especialmente terciarios, en forma químicamente incorporada que entonces por neutralización con los ácidos esenciales según la presente invención se pueden transformar en grupos amonium hidrófilos para garantizar así la dispersabilidad

o bien solubilidad de los polímeros en agua y/o de que ya durante la sintetización de los polímeros se empleé simultáneamente productos de partida que lleven grupos amonio en una cantidad que garantice la dispersabilidad ó bien solubilidad en agua, representando los componentes de sintetización que llevan los grupos amonio productos de neutralización de componentes de sintetización, que llevan grupos nitrógeno de amina terciaria con los ácidos esenciales según la presente invención. La neutralización de la función amina terciaria se puede efectuar por lo tanto antes o también a continuación de la obtención del polímero. Fundamentalmente también es sin embargo posible una forma de ejecución en la cual según procedimiento de un solo recipiente la sintetización del polímero y la neutralización de la función amina terciaria se efectue in situ, es decir, simultáneamente, empleándose componentes de sintetización que lleven grupos amino terciario y los ácidos esenciales según la presente invención simultáneamente en la reacción de sintetización que conduce a los polímeros.

Por lo general se trata en los materiales sintéticos presentes en las dispersiones o soluciones acuosas según la presente invención de polímeros de alto peso molecular, es decir, que llevan un peso molecular superior a 20.000. El procedimiento según la presente invención se puede emplear sin embargo también a materiales sintéticos de peso molecular comparativamente bajo y por lo tanto a denominar mejor como "oligómeros" con un peso molecular de unos 1000 hasta 20.000. A continuación está por lo tanto la expresión "polímeros" tanto por los polímeros verdaderos, es decir, de alto peso molecular, como también por aquellos oli-

gómeros de peso molecular comparativamente bajo.

En la realización del procedimiento de la presente invención se procede según métodos en sí conocidos por el actual estado de la técnica. Esto significa en el caso de las dispersiones o bien soluciones acuosas de poliuretanos o bien poliuretan-poliúreas, preferentes según la presente invención, que la sintetización de la macromolécula se efectua por reacción de diisocianatos orgánicos con componentes de sintetización difuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, en caso dado empleando cantidades subordinadas de componentes de sintetización monofuncionales o superiores a difuncionales según los métodos conocidos por el actual estado de la técnica, tal y como se describen, por ejemplo, en la literatura que expone el estado de la técnica, especialmente patente US 3.756.992, patente US 3.479.310, publicación alemana DOS 2.623.962 o publicación alemana DOS 2.637.690, empleándose los productos de partida mencionados como ejemplos en esta literatura y donde preferentemente en la sintetización de las macromoléculas se incorporan componentes de sintetización conteniendo grupos de nitrógeno de amina terciaria, preferentemente a través de aminas terciarias conteniendo grupos hidroxilo y/o grupos amino primarios o secundarios. La etapa esencial según la presente invención, la neutralización de estos grupos amino terciarios con los ácidos esenciales según la presente invención se efectua preferentemente a continuación de la sintetización de la macromolécula antes o durante el proceso de dispersión o bien de disolución. Componentes de sintetización conteniendo grupos amino

terciario adecuados se describen, por ejemplo, en la patente US 3.479.310, columna 4, líneas 10-62. En principio también sería posible emplear en la sintetización de los productos de poliadición ya desde un principio los productos de neutralización de los aminoalcoholes que llevan grupos amino terciario de la clase mencionada como ejemplo con los ácidos esenciales según la presente invención, si bien tal proceder es menor preferente.

Al grupo de los productos de poliadición que se pueden transformar según el procedimiento de la presente invención asimismo en dispersiones o bien soluciones acuosas según la presente invención pertenecen también los óxidos polialquilénicos tal y como se pueden obtener en forma en sí conocida por adición de óxidos alquilénicos a moléculas iniciadoras conteniendo nitrógeno de amina con como mínimo 1, preferentemente como mínimo 2 átomos de hidrógeno activo, capacitado para la adición de óxidos alquilénicos. A tales poliéteres pertenecen por ejemplo los productos de alcoxilación, preferentemente propoxilación de amoniaco, etilamina, trietanolamina, o etilendiamina, que después de como mínimo una neutralización parcial de los átomos de nitrógeno terciarios se pueden transformar con los ácidos esenciales según la presente invención en las dispersiones o soluciones según la presente invención.

A los policondensados que se pueden transformar con el procedimiento según la presente invención en dispersiones o soluciones según la presente invención pertenecen especialmente las resinas de poliéster cuya obtención se describe, por ejemplo, en Housen-Weyl 14/2, páginas 30 y siguientes. La única condición previa es también aquí la pre-

sencia de átomos de nitrógeno terciarios neutralizables con los ácidos esenciales según la presente invención que en los poliésteres obtenidos según los métodos conocidos por el actual estado de la técnica se pueden incorporar por el empleo simultáneo de materiales de partida llevando nitrógeno terciario, preferentemente alcanolaminas conteniendo nitrógeno terciario, tal como por ejemplo N-metildietanolamina ó trietanolamina. Preferentemente se prescindirá en la obtención del poliéster del empleo de ácidos libres para evitar una formación de sal con los materiales de partida que llevan nitrógeno terciario. En su lugar se emplearán preferentemente ésteres inferiores de los ácidos policarboxílicos necesarios para la obtención de los poliésteres, tales como por ejemplo adipato de dimetilo, maleinato de dimetilo, ftalato de dimetilo o ésteres de otros alcoholes inferiores. También los policarbonatos o poliamidas obtenidos según procedimientos arbitrarios del estado de la técnica representan policondensados que, siempre que contengan átomos de nitrógeno de amina terciaria en forma químicamente incorporada, se pueden transformar en dispersiones o soluciones según la presente invención por el procedimiento de la presente invención.

A los polímeros que con ayuda del procedimiento de la presente invención se pueden transformar en dispersiones o soluciones acuosas según la presente invención pertenecen especialmente los poli(met)acrilatos, cuya obtención se describe, por ejemplo, en Houben-Weyl 14/1 páginas 1033 y siguientes.

Para la introducción de los átomos de nitrógeno terciarios en los polímeros a obtener según los proce-

dimientos conocidos se procede según el principio mencionado en Houben-Weyl 14/2 páginas 754, es decir, empleando simultáneamente comonómeros olefínicamente insaturados, conteniendo nitrógeno de amina terciaria, tales como por ejemplo N,N-dimetil-2-aminoetil-acrilato. Como ulteriores componentes de partida entran naturalmente en consideración todos los monómeros olefínicamente insaturados usuales en la química de los poliacrilatos, tales como por ejemplo estireno, acrilonitrilo, etileno, propileno ó butadieno.

Según la presente invención se puede transformar por lo tanto materiales sintéticos oligómeros o bien polímeros arbitrarios en las dispersiones o soluciones según la presente invención. Condición previa para ello es que en los materiales sintéticos neutralizables con los ácidos esenciales según la presente invención se encuentren átomos de nitrógeno de amina terciaria, preferentemente alifáticamente sustituidos que, a su vez, preferentemente bajo empleo simultáneo de componentes de sintetización llevando nitrógeno de amina terciaria se introduzcan en el material sintético. Estos componentes de sintetización muestran, según la naturaleza química de los materiales sintéticos, además de los átomos de nitrógeno de amina terciaria, centros reactivos, es decir átomos de hidrógeno activos, en forma de grupos amino primarios o secundarios, o en forma de grupos hidroxilo o enlaces dobles capaces de polimerización. En la obtención de las dispersiones de poliuretano-poliúreas según la presente invención también es posible emplear simultáneamente componentes de sintetización que lleven nitrógeno de amina terciaria que solo bajo la influencia del agua empleada como medio de dispersión formen grupos reactivos con

respecto a los grupos isocianato. A este grupo de compuestos pertenecen, por ejemplo, las aldiminas, cetiminas ó enaminas que llevan nitrógeno de amina terciaria, que bajo la influencia de agua se disocian en aminas terciarias libres, con-
5 teniendo grupos amino primarios y/o secundarios. Al emplear tales componentes de sintetización en la realización del procedimiento de la presente invención se recomienda una forma de realización que consiste en mezclar un prepolímero de NCO, obtenido en forma conocida, con preferentemente dos
10 grupos isocianato en posición final, con una cantidad adecuada de un componente de sintetización de estos, para a continuación introducir esta mezcla en agua. Preferentemente estará el ácido esencial según la presente invención aquí ya disuelto en agua, pero también se puede alimentar des-
15 pués de una mezcla intensa de la mezcla mencionada en primer lugar, con el agua de la fase acuosa, para obtener así una dispersión o solución según la presente invención.

A los compuestos de partida que contienen nitrógeno terciario pertenecen por lo tanto:

- 20 1. Las N-alquil-N,N-bis(amino-alquil)aminas, tales como por ejemplo N-metil-N,N-bis-(2-aminoetil)-amina; N-metil-N,N-bis(2-aminopropil)-amina; N,N-bis-(3-aminopropil)-ciclohexilamina; N,N',N"-trimetil-dietilentriamina así como sus productos de reacción con aldehidos y/o cetonas, en
25 caso dado bajo disociación de agua, a aldiminas, cetiminas o enaminas, tal y como se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XI/2, 73 y siguientes.
- 30 2. Los compuestos hidroxílicos de alto y de bajo peso molecular, es decir, con un peso molecular desde aproximada-

mente 89-10.000, preferentemente 89-300, con átomos de nitrógeno terciarios, tales como por ejemplo las aminas primarias o secundarios, alcoxiladas, alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas, tales como por ejemplo N,N-dimetilaminoetanol; N,N-dimetilaminopropanol-(2); N-metil-N- β -hidroxietil-anilina, N-oxietilmorfolina; N-metil-dietanolamina; N-butil-dietanolamina; N-ciclohexil-diisopropanolamina; N-metildietanolamina poli-alcoxilada; trietanolamina; así como los productos de alcoxilación de alquilaminas, dialquilaminas o amoniaco.

3. Los compuestos polimerizables con átomos de nitrógeno básicos, tales como por ejemplo N,N-dimetilaminoetanolmetacrilato.

En principio también es posible incorporar aminas primarias y secundarias de manera que más adelante se puedan emplear para la formación de sal. Aquí se presenta además para la formación de sal también la formación de amida. Por esta razón esta forma de ejecución es menos preferente.

Como ya se ha expuesto en la realización del procedimiento de la presente invención tiene preferencia sintetizar primeramente un polímero que contenga nitrógeno terciario para transformar éste a continuación, como mínimo por neutralización parcial con un ácido esencial según la presente invención, en un polímero iónico, efectuándose esta neutralización por lo general antes o durante el proceso de dispersión o bien de disolución. En casos más raros, tales como por ejemplo al emplear componentes de sintetización que contengan átomos de nitrógeno terciario que solo bajo la influencia de agua formen los grupos reactivos necesarios

para su incorporación en el polímero se puede efectuar la neutralización también a continuación del proceso de dispersión. Como sin embargo antes de la neutralización de los grupos de amina terciaria por lo general no están presentes centros iónicos necesarios para la dispersabilidad o bien solubilidad de los polímeros se ha de efectuar en el caso mencionado en último lugar el proceso de dispersión ó bien disolución que se encuentra antes de la neutralización empleando simultáneamente disolventes auxiliares, tales como por ejemplo acetona o empleando grupos mezcladores mediante cuyo efecto mezclador se mantiene en estado disperso el polímero aún no dispersable. En principio, es posible, como ya se ha expuesto, efectuar la neutralización de los grupos amino terciarios antes o también durante la sintetización de la macromolécula, es decir, en el caso mencionado en primer lugar, empleando ya en la síntesis de los polímeros componentes de sintetización que llevan grupos amonium obtenidos por neutralización de átomos de nitrógeno de amina terciaria con ácidos esenciales según la presente invención.

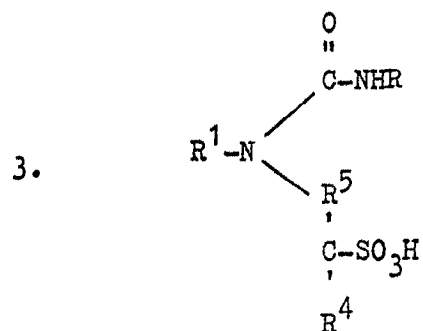
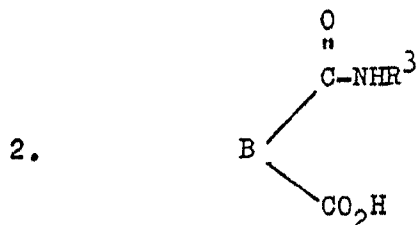
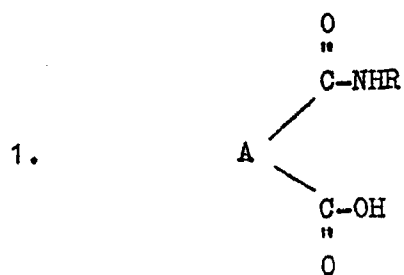
El peso molecular de los polímeros presentes en las dispersiones o soluciones según la presente invención se determina en forma conocida mediante selección adecuada de los productos de partida, así como de sus proporciones cuantitativas.

La transformación de los polímeros en una dispersión o solución acuosa se puede efectuar con o también sin la ayuda de un disolvente auxiliar en forma en sí conocida. Disolventes auxiliares adecuados son, por ejemplo, los disolventes miscibles con agua que hierven a presión normal por debajo de los 100°C, y que son inertes bajo las condicio-

nes del procedimiento de la presente invención. Ejemplos típicos de tales disolventes son acetona, metiletilcetona ó terc.-butanol.

5 En principio también es posible incorporar en los polímeros ulteriores centros hidrófilos. Entre estos se encuentran especialmente las unidades de óxido etilénico incorporadas dentro de los segmentos de poliéter, o los centros catiónicos que no corresponden al principio según la presente invención, de perder en el margen de temperatura de 20 hasta 200° su carácter de iones.

10 La incorporación de tales centros hidrófilos se expone, por ejemplo, en la literatura más arriba mencionada al exponer el estado de la técnica. Así se puede realizar por ejemplo la incorporación de los centros catiónicos según la patente US 3.479.310 y la incorporación de los centros hidrófilos no iónicos según la patente US 3.920.598 ó US 3.905.929 ó bien la publicación alemana DIS 2.555.534. Tales centros hidrófilos no se deben emplear naturalmente en una cantidad que por si sola sea suficiente para garantizar la dispersabilidad o solubilidad de los polímeros, ya que ésto se opondría al principio de la presente invención de la obtención de materiales sintéticos hidrófobos por tratamiento térmico de los polímeros dispersados o bien disueltos. Por lo general debieran encontrarse los segmentos de 15 óxido etilénico dispuestos dentro de las cadenas de poliéter en las dispersiones o soluciones de los presentes polímeros en una cantidad de como máximo un 5% en peso y los centros catiónicos térmicamente no degradables en una cantidad de como máximo 7 miliequivalentes por 100 g de sólidos. Prefe- 20 rentemente se prescinde de la incorporación de tales centros 25 30



5

10

15

donde en las fórmulas R, R¹, R⁴ y R⁵ están por restos iguales o diferentes y significan hidrógeno, un resto alquilo llevándolo en caso dado sustituyentes de halógeno o de hidróxilo, con 1 hasta 4 átomos de carbono, ó un resto arilo, llevándolo en caso dado tales sustituyentes, con 6 hasta 10 átomos de carbono, R² significa un resto alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, R³ significa un resto alquilo llevándolo en caso dado sustituyentes de halógeno ó hidroxilo, con 1 hasta 4 átomos de carbono, o un resto fenilo llevando en caso dado tales sustituyentes, X significa -NO₂, -CN ó -CO-R⁶, R⁶ está por R³, -N(R)R¹, -CH₂-CO₂H ó -OR³, A está por un puente que lleva 2 ó 3 átomos de carbono, en caso dado sustituido por hidroxilo que representa un resto alquilenó ó

parte de un sistema de anillo aromático conteniendo en caso
 dado sustituyentes hidroxilo, con 6 hasta 10 átomos de car-
 bono, ó parte de su sistema de anillo cicloalifático, en
 caso dado olefínicamente insaturado, con 5 hasta 12 átomos
 de carbono, ó $-\text{CH}_2-\text{Z}-\text{CH}_2-$, donde Z significa oxígeno ó azú-
 fre, B significa $-\text{D}-\text{Y}-$, donde D está por un puente con 1
 hasta 4 átomos de carbono, en caso dado sustituido por hi-
 droxilo, que también puede ser parte de un sistema de anillo
 aromático llevádo en caso dado sustituyentes hidroxilo, con
 6 hasta 10 átomos de carbono, ó parte de un sistema de ani-
 llo cicloalifático, en caso dado olefínicamente insaturado,
 con 5 hasta 12 átomos de carbono e Y significa $-\text{NR}-$, $-\text{O}-$ ó
 $-\text{S}-$,

Preferentemente tienen los distintos restos en
 las fórmulas arriba mencionadas los siguientes significados:

$\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^4$ y R^5 : hidrógeno ó metilo;

R^2 : resto alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono;

R^3 : resto alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono ó un resto
 fenilo;

X : $-\text{CN}$, benzoilo ó etoxicarbonilo;

A : dimetileno- ó trimetileno;

B : $-\text{D}-\text{Y}$,

D : $-\text{CH}_2-$ ó $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ e

Y : $-\text{NH}-$ ó $-\text{O}-$.

En la fórmula B 2) está por lo demás el puente
 B siempre dispuesto de manera que Y esté enlazado con el
 grupo amida.

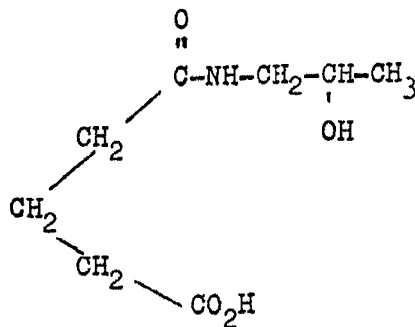
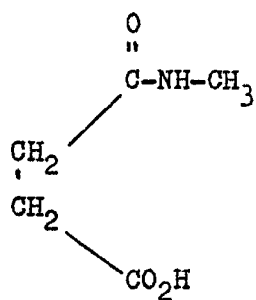
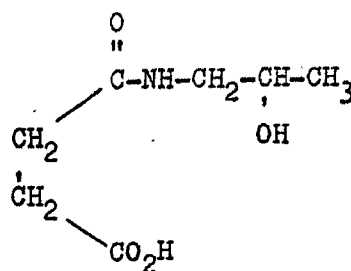
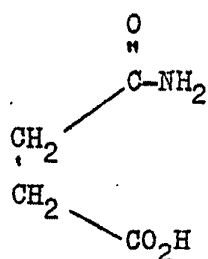
Representantes típicos de los ácidos A 1) son,
 por ejemplo, ácido nitroacético, ácido cianacético, ácido
 acetondicarboxílico, ácido acetoacético, semiéster metílico

del ácido malónico, hidroxietilsemiamida del ácido malónico ó ácido benzoilacético. Representantes típicos de los ácidos A 2) son, por ejemplo, los semiésteres de metilo ó de etilo correspondientes a los de la fórmula mencionada.

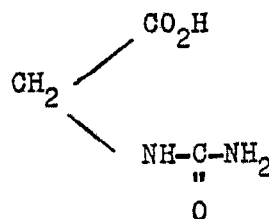
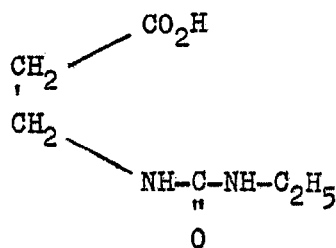
5 Representantes típicos de los ácidos A 3) son, por ejemplo, los ésteres de metilo ó bien de etilo del ácido oxálico.

De los ácidos del grupo A) tienen especial preferencia el ácido cianacético, ácido benzoilacético y 10 ácido 2-(etoxicarbonil)-acético.

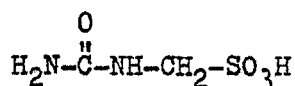
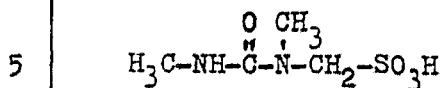
Representantes típicos del grupo B 1) son aquellos de fórmulas



15 Acidos típicos del grupo B 2) son aquellos de fórmulas



Acidos típicos del grupo B 3) son aquellos de fórmulas



De entre los ácidos del grupo B tiene especial preferencia el producto de condensación acabado de mencionar de N,N-dimetilúrea y ácido hidroximetansulfónico. Para la neutralización de los polímeros que llevan el nitrógeno de amina terciaria con los ácidos esenciales según la presente invención se reúnen los reactantes en fase orgánica antes del proceso de dispersión, en caso dado bajo empleo simultáneo de uno de los disolventes auxiliares mencionados más arriba como ejemplo, ó también preferentemente mezclando el polímero que contiene el nitrógeno de amina terciaria con una solución acuosa del ácido esencial según la presente invención bajo dispersión ó bien disolución simultánea del polímero, pudiéndose emplear también en este caso un disolvente auxiliar de la clase mencionada más arriba como ejemplo.

10

15

20

La cuestión de sí en las composiciones según la presente invención se tratan de dispersiones o de soluciones depende en primer lugar del peso molecular y, en especial del contenido en grupos hidrófilos. El contenido de

25

los grupos catiónicos según la presente invención en el sólido debiera encontrarse entre 2 hasta 200 miliequivalentes por 100 g de sólidos, preferentemente 8 hasta 50 miliequivalentes por 100 g de sólidos y muy especialmente entre 8 y 30 miliequivalentes por 100 g de sólidos. En las soluciones acuosas se amplía el margen especialmente preferente a 50 miliequivalentes por 100 g de sólidos. Al estar presentes solo cantidades muy reducidas de grupos amonio según la presente invención (menos de 8 miliequivalentes por 100 g) se recomienda la incorporación simultánea de los centros hidrófilos no esenciales según la presente invención, arriba mencionados, o el empleo simultáneo de emulsionantes externos.

Los sólidos de las dispersiones o soluciones se encuentran siempre por debajo de un 60% en peso, preferentemente entre un 15 y 50% en peso.

Las dispersiones acuosas de las soluciones se pueden modificar o reticular ulteriormente en las formas más distintas. Así se obtiene, por ejemplo, mediante adición de isocianatos, preferentemente diisocianatos a la dispersión acuosa según las enseñanzas de la solicitud de patente alemana P 27 08 442 polímeros más duros, revestidos de úrea. Para la reticulación de los polímeros se emplean frecuentemente, por ejemplo, prepolímeros de NCO, formaldehído, disociadores de formaldehído o resinas de melamina. Como el valor pH de las dispersiones obtenidas según la presente invención por regla general se encuentra por debajo de 7 se favorecerá a una reticulación de formaldehído de éstas. Esto es especialmente ventajoso al aplicar sobre sustratos que solo se pueden solicitar térmicamente en forma limitada, tal como por ejemplo cuero.

5 Naturalmente también es posible agregarles a los oligómeros o polímeros antes, durante o después de la dispersión emulsionantes externos. Esto, sin embargo, por regla general solo entrará en consideración cuando con tales adiciones se pueden lograr ventajas para la ulterior elaboración. Emulsionantes adecuados son, por ejemplo, alquifnoles etoxilados con un peso molecular medio de 400-10.000.

10 Las dispersiones acuosas pueden contener también reducidas cantidades, hasta un 6% en peso referido a las dispersiones, de disolventes orgánicos de la clase mencionada más arriba como ejemplo. Estos aditivos de disolvente pueden influenciar por ejemplo positivamente la fluidez de una dispersión sobre el sustrato.

15 A las dispersiones acuosas se les pueden mezclar también los más distintos agentes, tales como por ejemplo pigmentos, espesadores, fluidificadores, mejoradores del tacto, materiales de carga, plastificantes y otros. Estos aditivos dependen del terreno de aplicación de la dispersión.

20 De especial interés son también las mezclas de distintas dispersiones de polímero, por ejemplo, poliuretanos de distinta composición entre sí ó con acrilatos y similares, o poliacrilatos con poliésteres. En principio son
25 prácticas todas las variaciones de mezcla donde las distintas dispersiones no han de corresponder todas a los criterios según la presente invención.

30 Las dispersiones o soluciones según la presente invención son excelentemente adecuadas para la obtención de recubrimientos, revestimientos y adhesiones hidrófobas, es decir, resistentes al agua, ya que los grupos que implican

la hidrofilia pierden ampliamente sus propiedades hidrofílicas mediante un simple tratamiento térmico. En el empleo según la presente invención de las dispersiones o soluciones según la presente invención se almacenan o bien calientan los recubrimientos, revestimientos o capas de adhesivo presentes después de la aplicación de las dispersiones ó bien de la solución bajo evaporación del agua a un margen de temperatura de 20 hasta 200°C, preferentemente 50 hasta 150°C, y especialmente 50 hasta 120°C efectuándose por lo general después de retirar el agua un almacenamiento o bien un calentamiento ulterior dentro de los márgenes de temperatura mencionados. Frecuentemente es suficiente un almacenamiento o bien calentamiento ulterior de éstos dentro del margen de temperaturas entre 20 y 70°C, especialmente 50 y 70°C, para obtener un polímero totalmente hidrófobo. Esto resulta sorprendente debido a que los polímeros dispersados o bien disueltos en presencia del agua que sirve como fase continúa son extraordinariamente resistentes al calor y también después de calentar varias horas a 90 hasta 100°C se mantienen invariables.

Debido a estas propiedades interesantes es el margen de aplicación de estas dispersiones polímeras especialmente amplio. Como ejemplos sean mencionados aquí como terrenos de aplicación el recubrimiento de los más distintos materiales tales como por ejemplo textiles, cuero, goma, materiales sintéticos, tales como PVC, vidrio, metales, papel o madera, pudiéndose emplear, entre otros, también como lacas o también como adhesivos. Otras posibilidades de empleo se encuentran, por ejemplo, en los terrenos del alisado de las fibras de vidrio o como agente auxiliar de dispersión o como

aglutinante, por ejemplo, para serrín de corcho o de madera, fibras de vidrio, amianto, materiales en forma de papel, residuos de plástico o de goma, y materiales cerámicos. Naturalmente pueden representar también medios de aglutinación para vidrio ó materiales sintéticos. Asimismo se pueden emplear no solo en forma compacta, sino también en forma espumada.

Las cantidades indicadas en los ejemplos son partes en peso. Como ensayo comparativo se seleccionó la abrasión en húmedo de películas aplicadas sobre placas de vidrio. La abrasión en húmedo se realizó con un fieltro húmedo en una máquina de Satra bajo una carga de 2,5 kg y unas 150 r.p.m. La máquina Satra se encuentra en el mercado bajo la denominación Satra Finich Rub Fastness Tester STM 102. El ensayo se realiza empleando la descripción de ensayo en Satra "Physical test method", PM. 8 Apéndice W.

EJEMPLO 1.-

Preparado:

400,0 g de adipato de hexandiol-neopentilglicol (índice OH 66) (PE),

67,1 g de hexametilendiisocianato (H)

21,0 g de N-metil-bis-(3-amino-propil)amina

1,0 g de hidrato de hidrazina

} "mezcla de amina"

24,5 g de semiamida de un mol de ácido succínico y un mol de 2-hidroxipropilamina-1,

900 g de agua desalada,

1300 g de acetona.

Realización:

El poliéster (PE) se deshidrata a 110°C duran-

te 30 minutos bajo agitación en vacío a la trompa de agua y se enfría a 80°C. Después se agrega el diisocianato (H) y se agita a 80 hasta 90°C (unas 3 horas) hasta que se halle un valor de 2,95%. Se enfría a 50°C y se agrega la acetona. Cuando la solución esté homogénea se agrega la mezcla de amina y se agita a 50°C hasta que ya no se halle ningún isocianato más (unos 90 min.). A continuación se agrega la amida lentamente a la totalidad del agua de dispersión. La acetona se separa inmediatamente por destilación. Se forma una dispersión de partícula fina que en la luz translúcida muestra un efecto de Tyndall.

La viscosidad (tobera de copa Ford de 4 mm) asciende con un sólido del 29% a 23,1 segundos. El pH asciende a 7. El sólido dispersado contiene 27,3 miliequivalentes/100g de sólidos de átomos de nitrógeno cuaternarios. La película estirada sobre una placa de vidrio y calentada a 120°C resiste 200 abrasiones en húmedo con la máquina arriba mencionada.

Ejemplo comparativo 1.-

Análogo al ejemplo 1 pero en lugar de 24,5 g de la amida se emplean 16,1 g de ácido fosfórico al 85%.

Se obtiene una dispersión de partícula fina, estable al centrifugado (3600 r.p.m., 15 min) con un contenido en sólidos del 22,4% y un pH de 6,9. La película estirada sobre una placa de vidrio y calentada a 120°C solamente aguanta 22 abrasiones en húmedo con la máquina arriba descrita.

EJEMPLO 2.-Preparado:

400,0 g de poliéter de óxido polipropilénico iniciado con
propilenglicol (índice OH 56),
5 62,6 g de toluilendiisocianato (65% de 2,4- y 35% de 2,6-
isómero,
23,2 g de metil-bis-(3-aminopropil)amina
12,6 g de ácido cianacético en
830,0 g de agua desalada,
10 600,0 g de acetona.

Realización: (véase ejemplo 1.

Se obtiene una dispersión de partícula fina que
en la luz translúcida muestra un efecto de Tyndall. El conte-
nido en sólidos asciende a un 37,6 % y el valor pH a 6.

15 Las películas preparadas de esta dispersión a
130°C resisten aproximadamente 100 abrasiones en húmedo con
la máquina arriba descrita. Un producto comparativo que se
preparó de una dispersión que en lugar de ácido cianacético
contiene una cantidad equimolar de ácido o-fosfórico resiste
20 solo 25 abrasiones en húmedo bajo condiciones idénticas.

EJEMPLO 3.-Preparado:

342,0 g de polipropilenglicoléter a base de bisfenol A (índi-
ce OH 197),
25 47,6 g de N-metildietanolamina,
210,0 g de hexametilendiisocianato,
43,5 g de butanonoxima.

Realización:

El poliéter se deshidrata en vacío bajo agitación durante 30 minutos a 110°C. A 80°C se agrega la amina. Después de una mezcla intensa se agrega a 80°C el diisocianato. Se agita a 80°C (unos 30 minutos) hasta alcanzar un contenido en NCO de un 3,5%. Se agrega la butanonoxima y se agita hasta que la fusión ya no contenga ningún isocianato más.

La fusión caliente se vierte sobre una placa y después de enfriar se desmenuza mecánicamente. El margen de fusión del sólido se encuentra en 50-60°C.

3 a) 30 g del sólido se introducen en un agitador magnético en 70 g de agua a temperatura ambiente. El agua contiene 1,56 g de ácido fosfórico al 85%. Se obtiene una dispersión estable al centrifugado con una viscosidad en la copa Ford (tobera 4 mm) de 22 segundos y un pH de 2. La película estirada sobre una placa de vidrio se calentó a 140°C y resistió 25 abrasiones al húmedo con la máquina según Satra arriba descrita.

3 b) 30 g del sólido se introducen en un agitador magnético en 70 g de agua a temperatura ambiente. El agua contiene 1,15 g de ácido cianacético. Se obtiene una dispersión viscosa, de partículas finas, con un pH de 3. La película estirada sobre una placa de vidrio se calentó a 140°C y resistió 60 abrasiones en húmedo con la máquina según Satra arriba descrita.

EJEMPLO 4.-Preparado:

700 g de poliéter de óxido polipropilénico iniciado con pro-

pilenglicol (índice OH 56)

212 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etilenglicol (índice OH 64),

5 722 g de poliéster de ácido ftálico-etilenglicol (índice OH 65)

235 g de hexametildiisocianato,

153 g de toluilendiisocianato (65% de 2,4- y 35% de 2,6-isómero),

134 g de N-metildietanolamina,


10 8,1g de hidrato de hidrazina,

26,3g de isoforondiamina,

950 g de acetona.

Realización:

15 Los tres poliésteres y el poliéter se mezclan y se deshidratan bajo agitación durante 30 minutos a 110°C en vacío. A 90°C se agregan los dos isocianatos. A 90°C se agita la fusión hasta tener un contenido en NCO de un 6,2% (aproximadamente 1 hora). A continuación se agregan 395 g de acetona y se agita hasta disponer de una solución homogé-
20 nea. Después se agrega la N-metildietanolamina y se agita hasta un contenido en NCO de 1,04. Se agregan a continuación 555 g de acetona y se introduce y agita el hidrato de hidrazina y la isoforondiamina. Cuando la solución esté libre de
25 NCO se reparte en los ejemplos siguientes y se sigue elaborando (el contenido en sólidos de la solución asciende a un 71,5%):

Nº	Acido/agente de cuaternización		g de solución del preparado	
	Fórmula	g		
5	1.	Dimetilsulfato (comparación)	4,5	100
	2.	Acido fosfórico (85%) (comparación)	4,12	100
	3.	Acido cianoacético	3,05	100
	4.	Acido nitroacético	3,75	100
	5.	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 46% H_2O	14,06	100
10	6.	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 22% de solución en agua (Indice de acidez 4,6)	46,0	100
	7.	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_3$	6,25	100
	8.	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{H}$	6,75	100
15	9.	$\text{H}_5\text{C}_2-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (SZ 418)	4,80	100
	10.	$\text{H}_5\text{C}_2-\text{O}_2\text{C}-\text{COOH}$ (SZ 407)	4,92	100
	11.	 -CO-CH ₂ -COOH (SZ 297)	6,75	100
	12.	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NHCO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	7,24	100
20	13.	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ (comparación)	5,86	100
	13a.	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{SO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	6,44	100
	14.	Acido acetondicarboxílico	5,22	100
	15.	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	4,22	100

Dispersión							
nº	g de agua	% de sólidos	⁺ DIN seg.	pH	⁺⁺ m-equi.cat.	⁺⁺⁺ abrasiones	
5	1.	305	22,8	25	5	50	30
	2.	265	24,3	27,2	5	50	90
	3.	265	25,3	>60	6	50	300
	4.	180	33,1	18,9	5	50	263
	5.	210	30,5	-	6	50	>600
	6.	175	29,3	-	6	50	315
10	7.	180	33,8	-	5	50	194
	8.	280	23,5	25,6	6	50	187
	9.	300	21,9	22,5	5	50	203
	10.	300	23,8	-	5	50	192
	11.	570	13,0	25,8	7	50	300
	12.	265	25,6	-	7	50	150
15	13.	380	18,2	17	5	50	65
	13a.	380	18,3	22	5	50	150
	14.	200	29,7	23,3	7	50	580
	15.	345	19,9		6	50	172

+ Viscosidad copa Ford (tobera 4 mm)

++ m-equivalentes de cationes por 100 g de sólidos

+++ número de abrasiones en húmedo resistidas por las películas calentadas a 110°C en la máquina de Satra.

EJEMPLO 5.-

Preparado:

500 g de agua desalada,

15,7 g de producto de reacción de ácido metacrílico y N,N-dimetilaminoetanol,

13,6 g de ácido cianacético,

156,2 g de metacrilato de metilo.

Iniciador: 0,3 g de peroxodisulfato amónico

0,17 g de piro sulfito sódico

5,0 g de agua.

Realización:

5 a) Todos los componentes se reúnen a temperatura ambiente y en el transcurso de 3,5 horas se calienta a 60°C. A esta temperatura se agita durante 2 horas. La dispersión obtenida tiene un contenido en sólidos de un 27% y una viscosidad en la copa Ford (tobera 4 mm) de 23 segundos. El pH asciende a 3.

10 La película estirada sobre una placa de vidrio se calentó a 110°C durante 30 minutos. Después de enfriar resistió 210 abrasiones an húmedo con la máquina de Satra arriba descrita.

15 b) Una dispersión preparada en forma análoga que en lugar de con ácido cianacético se preparó con 18,4 g de ácido fosfórico (al 85%) tenía con un contenido en sólidos del 27% una viscosidad en la copa Ford (tobera 4 mm) de 14 seg. y asimismo un pH de 3. La película estirada sobre una
20 placa de vidrio resistió después de secar a 110°C sin embargo solo 110 abrasiones en húmedo con la máquina arriba descrita.

EJEMPLO 6.-

Preparado:

77,6 g de tereftalato de dimetilo

28,8 g de maleinato de dimetilo

36,8 g de hexahidroftalato de dimetilo

29,8 g de trietilamina

34,1 g de etilenglicol

13,8 g de H₃PO₄ (al 85% en agua)

A

595 g de agua desalada.

Realización:

5 Los componentes de partida A se calientan bajo nitrógeno a 140°C hasta que ya no se separe ningún metanol más por destilación. A continuación se sigue agitando bajo un vacío de 10 Torr a 140°C hasta hallar un índice OH de 103. Después se introduce y agita en la fusión enfriada a 80°C el ácido fosfórico. Después de 5 minutos se dispersa la fusión con agua calentada a 50°C. Se obtiene una dispersión
10 de partícula fina que con un contenido en sólidos del 20% en peso tiene un tiempo de salida en la copa Ford (tobera 4 mm) de 10 segundos. El pH asciende a 4. La película secada a 120°C sobre una placa de vidrio resiste con el aparato arriba mencionado y con una carga de 355 g 5 abrasiones en
15 húmedo.

En una dispersión preparada en forma análoga, donde el ácido fosfórico se sustituyó por la cantidad equimolar de ácido cianacético se halla con un contenido en sólidos del 20% un tiempo de salida de la copa Ford (tobera 4 mm)
20 de 13 segundos. La película secada a 120°C sobre una placa de vidrio resiste con la máquina de Satra arriba mencionada con una carga de 355 g 138 abrasiones en húmedo.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de dispersiones o soluciones acuosas en materiales sintéticos oligómeros o polímeros por síntesis de materiales sintéticos oligómeros o polímeros en forma conocida por polimerización, policondensación ó poliadición de componentes de síntesis de bajo peso molecular empleando componentes de síntesis conteniendo nitrógeno de amina terciario y/o grupos amonium obtenidos por neutralización de los grupos amino terciarios incorporador con ácidos orgánicos, neutralización como mínimo parcial de los grupos amino terciarios presentes con ácido orgánico, seleccionándose el tipo y la cantidad de los componentes de síntesis que contienen grupos amino terciario y/o grupos amonium y su grado de neutralización de manera que los oligómeros o polímeros formados contengan de 2 a 200 miliequivalentes de grupos amonium por 100 g de sólidos, y conversión de los oligómeros o polímeros en forma conocida en una dispersión o solución acuosa durante o después de la reacción de síntesis que conduce al oligómero o polímero, caracterizado porque para la neutralización de los grupos amino terciario y/o para la obtención de los componentes de síntesis que llevan grupos amonium se emplean ácidos orgánicos que en el margen de temperaturas de 20 hasta 200°C bajo ausencia de agua pierden su carácter de ácido bajo disociación de dióxido de carbono o bajo formación de anillo intramolecular.

2.- Procedimiento para la obtención de dispersiones o soluciones acuosas de materiales sintéticos oligómeros o polímeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 33 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 MAR. 1980

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GONZALEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Director General

